

## 숙성에 의한 육두구(*Myristica fragrans* Houttuyn)의 향기성분 변화

김현위 · 허경택 · 최춘언

오뚜기 중앙연구소

### Changes in the Volatile Flavor Components of Nutmeg (*Myristica fragrans* Houttuyn) during Aging

Hyeon-Wee Kim, Kyung-Taek Huh and Chun-Un Choi

Ottogi Research Center, Anyang

#### Abstract

The change of volatile flavor components in nutmeg (Kernels of the fruits of *Myristica fragrans* Houttuyn) during aging at 37°C were studied by using a fused silica capillary GC & GC/MS. Volatile flavor components having the low boiling point showed a general decrease during aging, but those of the middle and high boiling point showed a reactionary tendency. Myristicin and myristic acid among volatile flavor components showing the high boiling point had the amount increased considerably, and those were composed of 24.50% and 18.69% in aging for 6 months, respectively. The amount of whole volatile flavor concentrate showed the increased tendency till the aging period for 4 months, and then subsequently decreased.

Key words: nutmeg, volatile flavor components, aging

#### 서 론

肉豆蔻(Nutmeg, Kernels of the fruits of *Myristica fragrans* Houttuyn)는 육두구과에 속하는 교목의 씨앗으로서, 씨앗의 假種皮 및 種皮를 벗겨 石灰乳에 담긴 다음 말려서 고래로부터 향신료 및 방향성 건위제의 용도로 사용되어 왔으며, 서인도의 그라나다섬이 주산지이고 몰카섬, 인도네시아 등에서도 재배된다<sup>(1,2)</sup>. 특유한 향기를 가지고 있기 때문에 着香料로서 과자, 케익, 쿠키, 커스다드, 푸딩, 소스, 카레, 스프, 토마토 케첩 등에 사용하거나, 단일의 향신료로, 또는 다른 향신료와 혼합하여 주로 서양요리에 이용되고 있다<sup>(3,4)</sup>.

현재까지 육두구의 독특한 향기성분에 관한 연구로는 그의 주요조성, 산지별 조성의 변화 및 저장 중 성분의 변화 등에 대하여 보고된 바 있다<sup>(5-7)</sup>.

일반적으로 식품의 향기나 냄새는 저장 중, 가열조리 중, 가공처리 중, 부패과정 중 현저히 변화하여 품질에 영향을 미치는 것으로 알려지고 있다<sup>(8)</sup>. 그 중에서도 향신료들은 열처리에 따라 예를 들어, 배전조건이나 숙성저장의 조건 등에 따라 향기성분이 변화한다고 한다.

따라서, 본 연구는 숙성저장 중 육두구의 향기성분의 조성이나 양의 변화를 비교, 관찰함으로써 원료처리 및 식품가공에 이용할 기초자료를 얻을 목적으로 행하였다.

#### 재료 및 방법

##### 재료

인도네시아에서 수입한 길이 2~2.5 cm, 직경 1~1.5 cm 크기의 육두구를 분쇄기로 20 mesh (0.84 mm)가 되도록 분쇄한 다음 37±0.5°C로 유지된 항온기 내에 저장하면서 1개월 간격으로 꺼내어 시료로 사용하였다.

##### 향기성분의 추출

전보<sup>(9)</sup>와 동일한 방법에 의해서 얻어진 육두구 정유를 GC 및 GC-MS 분석용으로 사용하였다.

##### GC 및 GC/MS 분석

GC 및 GC-MS의 분석은 전보<sup>(9)</sup>와 동일한 조건하에서 행하였다.

Corresponding author: Hyeon-Wee Kim, Ottogi Research Center, 166-4, Pyeongchon-dong, Anyang, Kyeonggi-do, 430-070

#### 결과 및 고찰

육두구의 주성분은  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, sabinene, myrcene,  $\alpha$ -terpinene, limonene,  $\gamma$ -terpinene, p-cymene, camphene,  $\alpha$ -copaene 같은 terpene 계 탄화수소화합물과 linalool, terpinene-4-ol, borneol,  $\alpha$ -terpineol 등의 terpene 계 alcohol 화합물, saffrole, methyleugenol, eugenol, elemicin, myristicin, isoeugenol, methoxyeugenol 등의 방향족 ether 화합물들로, 37°C에서 1개월 숙성한 경우 (Fig. 1a)와 2개월 숙성한 경우 (Fig. 1b), 가스크로마토그램 상에 나타난 피크양상은 비슷하였으나, 피크의 면적이 증가한 것으로 보아 숙성기간이 경과됨에 따라 향기성분이 증가했음을 알 수 있었다. 3개월 숙성한 경우 (Fig. 1c)는 2개월 숙성한 경우와 비교하여 전체적인 피크면적은 거의 비슷하였으나 No.18(methyleugenol) 이후의 피크성분들이 큰 변화를 나타내었다. 즉, eugenol, isoeugenol, methoxyeugenol이 증가하였고 특히, tridecanoic acid와 myristic acid가 새로운 큰 피크로 나타났다. 한편, 6개월 숙성한 경우 (Fig. 1d)는 sabinene, myrcene,  $\alpha$ -terpinene, limonene 등의 terpene 계 탄화수소 화합물이 감소한 반면, methyleugenol, eugenol, elemicin, myristicin, isoeugenol, tridecanoic acid, methoxyeugenol 등의 증가가 현저하였다. 이상의 육두구 향기성분들의 숙성기간에 따른 %조성 및 함량의 변화를 Table 1에 나타내었다. ( )안은 이들 향기성분들의 절대량을 비교하기 위해서 각 화합물의 GC 피크면적을 내부표준물질 (1-Hexanol, 0.1 mg/ml)의 피크면적으로 나눈 후 100을 곱한 수치로 나타낸 값이다. 한편, 향기성분들은 그 휘발도에 따라 세 가지 즉, 휘발도가 높아서 제품에 제 1인상을 주는 top note, 중간 정도의 휘발도를 가진 middle note, 휘발도가 낮아 제품에 향의 보유성을 부여하는 bottom note로 구분하며<sup>(10)</sup>, 이를 근거로 삼아, 육두구 향기성분들을 비점별로 즉,  $\alpha$ -pinene ~ p-cymene (b.p 179°C)를 저비점화합물 (low boiling point compound, LBPC), 이후부터 ~ $\alpha$ -terpineol (b.p 219°C)를 중비점화합물 (middle boiling point compound, MBPC), 이후부터 ~myristic acid (b.p 250.5°C)를 고비점화합물 (high boiling point compound, HBPC)로 분류하여<sup>(11,12)</sup> 이들 각 화합물의 % 조성 및 함량변화를 살펴보았다. 숙성기간의 경과에 따라 중비점화합물의 백분율은 약간 증가하였고, 저비점화합물의 백분율은 감소한 반면, 고비점화합물의 백분율은 증가하였다 (Fig. 2). 이는 일반적으로 모든 저장

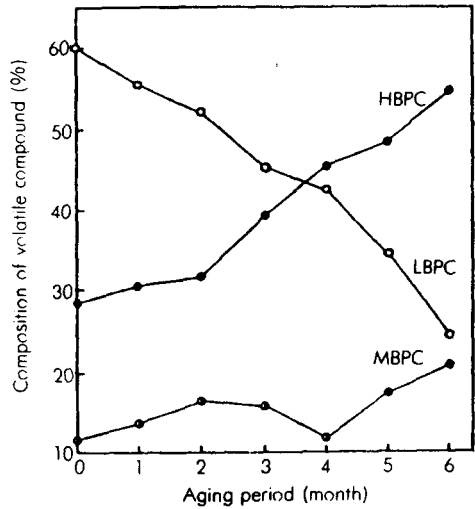


Fig. 2. Changes in the percent composition of volatile compounds (LBPC, MBPC, HBPC) of nutmeg during aging period at 37°C.

LBPC (low boiling point compound) : — p-Cymene  
 MBPC (middle boiling point compound) : —  $\alpha$ -Terpineol  
 HBPC (high boiling point compound) : — Myristic acid

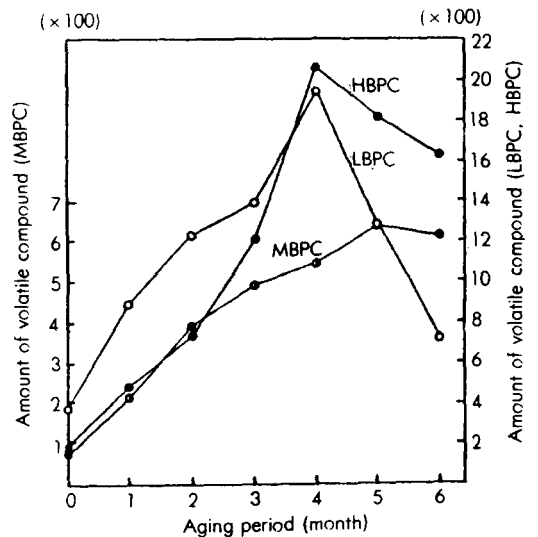


Fig. 3. Changes in the amounts of volatile compound (LBPC, MBPC, HBPC) of nutmeg during aging period at 37°C.

LBPC (low boiling point compound) : — p-Cymene  
 MBPC (middle boiling point compound) : —  $\alpha$ -Terpineol  
 HBPC (high boiling point compound) : — Myristic acid



Fig. 1a. Gas chromatogram of volatile compounds obtained from nutmeg during aging (1 month) at 37°C.

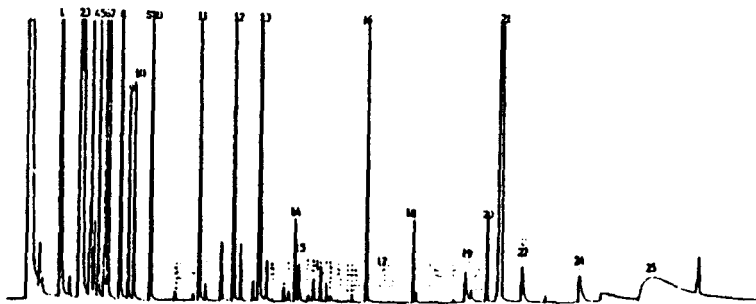


Fig. 1b. Gas chromatogram of volatile compounds obtained from nutmeg during aging (2 month) at 37°C.

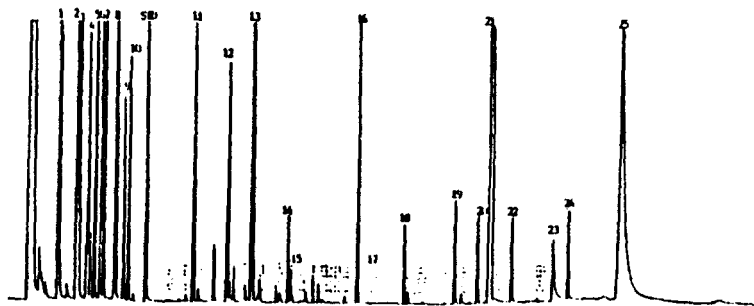


Fig. 1c. Gas chromatogram of volatile compounds obtained from nutmeg during aging (3 month) at 37°C.

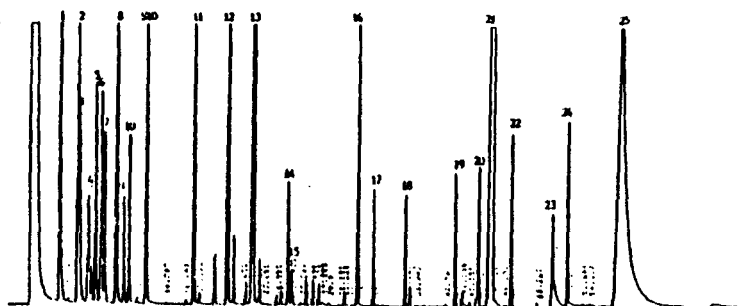


Fig. 1d. Gas chromatogram of volatile compounds obtained from nutmeg during aging (6 month) at 37°C.

Table 1. Changes in the composition and amount of volatile compounds of nutmeg during aging period at 37°C

Peak No.	Compounds	Aging period (month)						
		0	1	2	3	4	5	6
1	$\alpha$ -Pinene	11.06( 71.34)	14.13( 222.60)	12.72( 300.25)	12.15( 375.12)	11.93( 544.45)	9.41( 351.92)	4.88( 144.53)
2	$\beta$ -Pinene	11.17( 72.03)	11.94( 188.14)	11.31( 267.09)	9.64( 297.65)	9.00( 410.51)	6.61( 247.10)	4.29( 127.01)
3	Sabinene*	21.68(139.85)	12.32( 194.09)	8.49( 200.32)	4.37( 135.04)	4.58( 208.95)	3.31( 123.70)	1.97( 58.37)
4	Myrcene*	2.60( 16.80)	0.23( 3.68)	2.07( 49.02)	1.91( 58.96)	2.13( 97.15)	1.60( 59.76)	1.19( 35.18)
5	$\alpha$ -Terpinene*	1.46( 9.40)	2.14( 33.73)	2.53( 58.76)	3.14( 96.81)	2.86( 130.34)	2.51( 93.94)	2.13( 63.10)
6	Limonene	4.23( 27.29)	3.83( 60.33)	3.58( 84.54)	3.25( 100.35)	2.89( 132.02)	2.32( 86.76)	2.11( 62.48)
7	1,8-Cineol	2.57( 16.58)	2.43( 38.34)	2.24( 52.95)	2.15( 66.43)	1.99( 90.84)	1.86( 69.48)	1.57( 46.57)
8	$\gamma$ -Terpinene*	3.26( 21.02)	4.38( 68.94)	4.53( 106.83)	6.14( 189.56)	5.74( 261.85)	5.11( 191.08)	4.85( 143.75)
9	p-Cymene	1.00( 6.47)	1.21( 19.13)	1.15( 27.16)	1.26( 39.00)	1.01( 46.00)	1.03( 38.68)	0.80( 23.74)
10	Camphene*	1.21( 7.82)	1.34( 21.13)	1.22( 28.77)	1.56( 48.15)	1.48( 67.40)	1.29( 48.08)	1.27( 37.57)
11	$\alpha$ -Copaene*	1.48( 9.53)	2.13( 33.53)	2.37( 56.13)	2.09( 64.48)	1.65( 75.15)	2.68( 100.24)	3.36( 99.60)
12	Linalool	1.86( 12.03)	2.40( 37.73)	2.99( 70.80)	2.36( 72.99)	1.79( 81.59)	2.98( 111.26)	3.94( 116.55)
13	Terpinene-4-ol*	4.56( 29.42)	5.37( 84.52)	6.90( 163.11)	7.13( 220.21)	4.69( 213.94)	7.67( 286.84)	9.10( 269.44)
14	Borneol	0.50( 3.21)	0.54( 8.47)	0.75( 17.61)	0.61( 18.77)	0.39( 17.71)	0.68( 25.48)	0.87( 25.82)
15	$\alpha$ -Terpineol	0.29( 1.84)	0.34( 5.34)	0.33( 7.71)	0.24( 7.43)	0.28( 12.88)	0.26( 9.72)	0.33( 9.73)
16	Safrole*	3.56( 22.97)	2.81( 44.34)	4.07( 96.30)	2.50( 77.07)	2.06( 94.14)	2.17( 81.24)	2.67( 78.96)
17	?	- ( - )	- ( - )	- ( - )	- ( - )	0.02( 0.73)	- ( - )	0.79( 23.40)
18	Methyleugenol	0.57( 3.65)	0.51( 8.00)	0.79( 18.75)	0.53( 16.44)	0.40( 18.15)	0.57( 21.22)	0.70( 20.82)
19	Eugenol	0.54( 3.46)	0.45( 7.16)	0.63( 14.89)	0.78( 23.96)	0.39( 17.70)	0.82( 30.58)	0.90( 26.52)
20	Elemicin*	- ( - )	0.64( 10.15)	0.94( 22.14)	0.70( 21.75)	0.49( 22.57)	0.85( 31.78)	1.04( 30.68)
21	Myristicin*	19.98(128.88)	18.29( 288.15)	19.46( 460.20)	19.17( 591.88)	16.50( 752.79)	20.19( 754.86)	24.50( 752.41)
22	Isoeugenol*	0.92( 5.92)	0.58( 9.21)	0.63( 14.77)	0.66( 20.53)	0.60( 27.45)	0.77( 28.76)	1.00( 29.69)
23	Tridecanoic acid*	0.57( 3.67)	0.62( 9.70)	0.93( 22.02)	1.15( 35.36)	1.67( 76.27)	1.60( 59.96)	1.52( 44.99)
24	Methoxyeugenol*	- ( - )	4.62( 72.72)	2.95( 68.67)	0.63( 19.49)	0.76( 34.79)	0.95( 35.66)	1.33( 39.30)
25	Myristic acid	- ( - )	0.63( 9.94)	1.21( 28.53)	11.58( 357.41)	20.63( 941.04)	18.65( 697.06)	18.69( 553.31)
	Others	4.93( 37.17)	6.12( 115.53)	5.84( 127.24)	4.30( 132.43)	4.07( 185.98)	4.11( 153.44)	4.20( 124.68)
	Total	100(644.94)	100(1525.28)	100(2364.56)	100(3087.27)	100(4562.39)	100(3738.60)	100(2961.20)
	LBPC	60.01(387.10)	55.73( 878.07)	52.01(1229.19)	45.14(1393.79)	42.76(1950.74)	34.33(1283.54)	24.24( 718.02)
	MBPC	11.88( 76.61)	13.91( 219.16)	16.38( 386.81)	15.81( 488.80)	11.88( 541.26)	17.20( 642.94)	20.82( 616.23)
	HBPC	28.11(181.23)	30.35( 478.24)	31.61( 748.56)	39.05(1204.68)	45.36(2070.39)	48.47(1812.12)	54.95(1626.95)

Values are average of duplication. The peak number refers to Fig. 1.

( ): GC peak area of each compound  $\times$  100/GC peak area of internal standard (1-Hexanol). -: Not detected. ?: Unknown compound. Each compound was identified by comparison of mass spectrum and retention time of authentic standard.

LBPC: low boiling point compound (—p-Cymene), MBPC: middle boiling point compound (— $\alpha$ -Terpineol), HBPC: high boiling point compound (—Myristic acid)

\*: Tentatively identified.

조건이 더 휘발하기 쉬운 fraction, 즉 저비점화합물의 손실을 가져오게 하고 따라서 결과적으로 휘발하기 어려운 fraction의 상대함량을 증가시키기 때문인 것으로 보여진다. 숙성기간의 경과에 따른 비점별 휘발성 화합물의 절대량 변화(Fig. 3)에 있어서는 숙성되어짐에 따라 중비점화합물은 완만한 증가를 보인 반면, 저비점·고비점화합물은 4개월까지 크게 증가하다가 이후

급격히 감소하였고, 전체 휘발성 화합물 양의 변화(Fig. 4)에 있어서는 4개월까지 증가하다가 이후 감소하였다. 이는 향성분들이 육두구 숙성에 따라 육두구내 어떤 효소의 작용으로 계속 생성되어 그 양이 증가하다가 4개월 이후 열분해 등으로 소실된 것이 아닌가 사료되어진다. 그러나, 이들 향기성분들의 생성이나 소실에 관한 화학적 메커니즘에 대해서는 더 연구되어야 하리

라 본다. 따라서, 본 실험결과로 비추어 볼 때, 최적의 숙성기간은 저비점·고비점화합물 양이 가장 많았고, 그들의 조성도 조화를 이루며, 또한 전체 휘발성 화합물의 양도 가장 많았던 4개월이 적당하다고 본다. Fig 5는 숙성 3개월째부터 나타나기 시작한 방향족 ether 화합물 중의 하나인 elemicin의 mass spectrum으로,

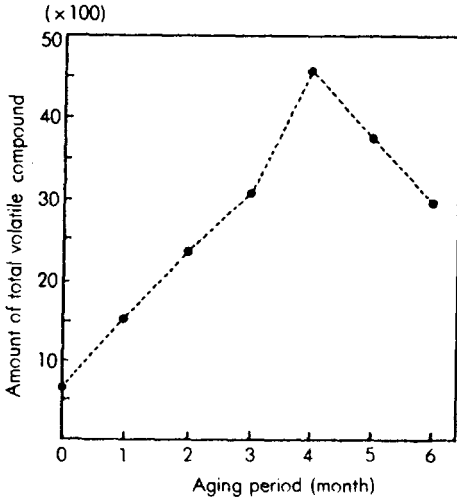


Fig. 4. Changes in the amounts of total volatile compounds of nutmeg during aging period at 37°C.

base peak이 208, 그 외의 주요한 fragment ion peak이 193, 77, 91, 133, 177에서 나타나 MS reference data book<sup>(13)</sup> 및 eight peak index<sup>(14)</sup>와 비교결과, 분자량 208의 elemicin으로 확인하였다. Fig. 6은 육두구 숙성 중 가장 큰 증가량을 보인 myristic acid의 mass spectrum이다. 이는 Sanford 등<sup>(6)</sup>이 육두구 숙성 중 가장 많이 증가하기 때문에 숙성의 지표가 된다고 보고한 화합물로서 본 연구에서도 비슷한 결과를 얻었다.

요 약

향미료 또는 착향료로서 서양요리에 주로 이용하는 육두구 (Nutmeg, Kernels of the fruits of *Myristica fragrans* Houttuyn)를 37°C에서 숙성시키면서 상압 수증기 증류장치로 향기성분을 추출한 후, capillary GC와 GC/MS를 이용하여 이들 휘발성 화합물의 조성변화를 관찰하였다. 숙성기간의 경과에 따라 저비점 화합물의 백분율은 점차 감소하는 반면, 고비점화합물의 백분율은 증가하였고, 중비점화합물은 약간 증가하였다. 특히, 고비점화합물 중 myristicin과 myristic acid는 현저하게 증가하여, 6개월째 각각 24:50% 및

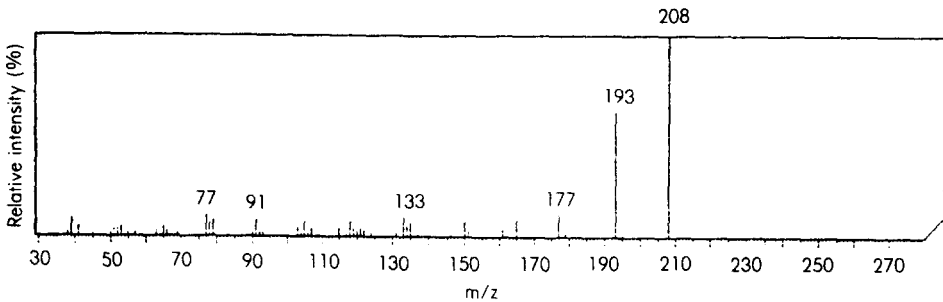


Fig. 5. Mass spectrum of elemicin [5-allyl-1,2,3-trimethoxybenzene].

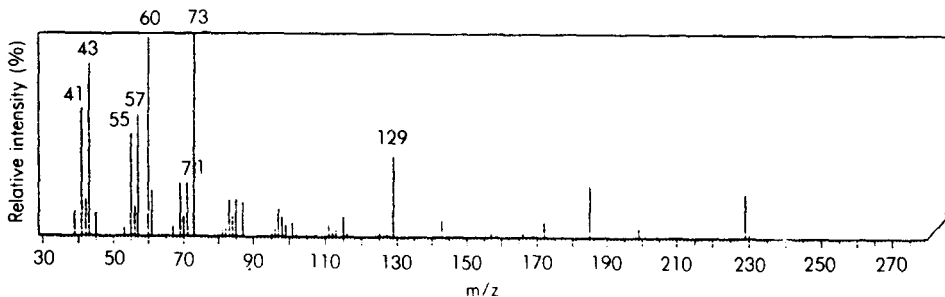


Fig. 6. Mass spectrum of myristic acid [tetradecanoic acid].

18.69%이었다. 전체 휘발성 화합물의 양은 4개월까지 증가하다가 이후는 점차 감소하였다.

### 문헌

1. 李容柱, 李善宙 : 生藥學, 東明社, pp.265~267(1984)
2. Henry B. Heath : *Source Book of Flavors*, Avi Publishing Co. Westport(1981)
3. 山崎春榮 : 스파이스入門, 日本食糧新聞社, 東京(1983)
4. Purseglove, J.W., Brown, E.G., Green, C.L. and Robbins, S.R.J. : *Spices*, Longman, London and New York, Vol.1, pp.174~228
5. Jean Sanford, K. and Heinz, D.E. : Effect of storage on the volatile composition of nutmeg. *Phytochemistry*, 10, 1245(1971)
6. 奥田治 : 香料化學總覽[ I ], 廣川書店, 東京, pp.179~180(1980)
7. Poucher, W.A. : The raw materials of perfumery *Perfumes, Cosmetics & Soaps*, Chapman and Hall, London, Vol.1, pp.278~279(1981)
8. 金東勳 : 食品化學, 探求堂, pp.124~159(1983)
9. 김현위, 허경택, 최춘언 : 향신료의 휘발성 향미성분에 관한 연구, 한국식품과학회지, 21(1), 127(1989)
10. 印藤元一 : 香料의 實際知識, 東洋經濟, pp.169~172(1977)
11. 永島俊夫, 小泉幸道, 山田正敏, 柳田藤治 : 市販カレー缶詰の香氣成分について, 日本食品工業學會誌, 33(8), 561(1986)
12. 永島俊夫, 小泉幸道, 山田正敏, 柳田藤治 :カレー用香辛料의 加熱による香氣成分의 變化, 日本食品工業學會誌, 34(7), 469(1987)
13. Heller, S.R., Milne, G.W.A. and Gevantman, L.H. : EPA/NIH Mass Spectral Data Base, U.S. Department of Commerce, Washington, D.C.(1983)
14. Mass Spectrometry Data Center : Eight Peak Index of Mass Spectra(1983)

(1989년 7월 20일 접수)